

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580023435.7

[51] Int. Cl.

C04B 38/00 (2006.01)

B01D 39/00 (2006.01)

B01D 39/20 (2006.01)

C03C 8/20 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月30日

[11] 授权公告号 CN 100545131C

[22] 申请日 2005.6.30

[21] 申请号 200580023435.7

[30] 优先权

[32] 2004.7.13 [33] JP [31] 205523/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/012101 2005.6.30

[87] 国际公布 WO2006/006422 日 2006.1.19

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.11

[73] 专利权人 日本碍子株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 高桥和典 武藤建司 矶村学

[56] 参考文献

US4983423A 1991.1.8

US20030114293A1 2003.6.19

US5120576A 1992.6.9

审查员 王启北

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

陶瓷多孔体的制造方法

[57] 摘要

本发明的陶瓷多孔体制造方法是将作为骨料粒子的陶瓷粒子与玻璃料和二氧化硅粒子进行混合，成形为规定形状，使得到的成形体干燥后，进行烧成。根据本发明的陶瓷多孔体的制造方法，能够制造对酸和碱具有优越的耐腐蚀性的陶瓷多孔体，且制造时不易产生变形和裂纹等的缺陷。

1. 一种陶瓷多孔体的制造方法，其特征在于：将作为骨料粒子的陶瓷粒子与玻璃料和二氧化硅粒子进行混合，成形为规定形状，使得到的成形体干燥后进行烧成，所述二氧化硅粒子是粒径为 200nm 以上的二氧化硅粒子，

当上述二氧化硅粒子中含有的 SiO_2 添加到上述玻璃料中时的最终组成含有：

5~20 mol% 的多种金属氧化物，其至少包含 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 中的任意 2 种或以上的碱金属氧化物以及从 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 组成的组中选择的金属氧化物；

ZrO_2 和 TiO_2 的任一方或两方作为总量为 3 mol% 或 3 mol% 以上；

残留部为 SiO_2 和不可避免的杂质，

相对于 100 质量份上述陶瓷粒子，按 10~40 质量份上述玻璃料、5~20 质量份上述二氧化硅粒子的比例进行混合。

2. 根据权利要求 1 所述的陶瓷多孔体的制造方法，其特征在于：在上述烧成过程中，上述陶瓷粒子通过上述玻璃料与上述二氧化硅粒子的反应物而结合。

3. 根据权利要求 1 所述的陶瓷多孔体的制造方法，其特征在于：上述成形体在多孔质基材的表面成形为层状。

4. 根据权利要求 1 所述的陶瓷多孔体的制造方法，其特征在于：上述陶瓷粒子是从氧化铝粒子、钛白粒子、莫来石粒子、尖晶石粒子、锆石粒子、碳化硅粒子及氮化硅粒子组成的组中选择的至少 1 种陶瓷粒子。

5. 一种陶瓷多孔体的制造方法，其特征在于：将作为骨料粒子的陶瓷粒子和玻璃料与二氧化硅粒子和二氧化硅溶胶进行混合，成形为规定形状，使得到的成形体干燥后，进行烧成，所述二氧化硅粒子是粒径为 200nm 以上的二氧化硅粒子，所述二氧化硅溶胶是粒径为 100nm 以下的二氧化硅粒子分散在水中之物，

当上述二氧化硅粒子中含有的 SiO_2 添加到上述玻璃料中时的最终组成含有：

5~20 mol%的多种金属氧化物，其至少包含 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 中的任意 2 种或以上的碱金属氧化物以及从 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 组成的组中选择的金属氧化物；

ZrO_2 和 TiO_2 的任一方或两方作为总量为 3 mol%或 3 mol%以上；

残留部为 SiO_2 和不可避免的杂质，

相对于 100 质量份上述陶瓷粒子，按 10~40 质量份上述玻璃料、5~20 质量份上述二氧化硅粒子、6 质量份以下的作为 SiO_2 的上述二氧化硅溶胶的比例进行混合。

6. 根据权利要求 5 所述的陶瓷多孔体的制造方法，其特征在于：在上述烧成过程中，上述陶瓷粒子通过上述玻璃料和上述二氧化硅粒子和上述二氧化硅溶胶的反应物而结合。

7. 根据权利要求 5 所述的陶瓷多孔体的制造方法，其特征在于：上述成形体在多孔质基材的表面成形为层状。

8. 根据权利要求 5 所述的陶瓷多孔体的制造方法，其特征在于：上述陶瓷粒子是从氧化铝粒子、钛白粒子、莫来石粒子、尖晶石粒子、锆石粒子、碳化硅粒子及氮化硅粒子组成的组中选择的至少 1 种陶瓷粒子。

陶瓷多孔体的制造方法

技术领域

本发明涉及一种在过滤液体和气体等的流体的过滤器等上使用的陶瓷多孔体。

背景技术

陶瓷过滤器由于物理的强度、耐久性、耐腐蚀性等优越，在例如水处理和排气处理或医药、食品领域等广泛的领域中，用于去除液体和气体中的悬浮物质、细菌、粉尘等。在陶瓷过滤器上，作为其基材、过滤膜或用于将过滤膜成膜的中间膜，使用通过由玻璃质的结合材料结合作为骨料的陶瓷粒子形成的陶瓷多孔体。

在将这样的陶瓷多孔体使用在例如净水处理用的过滤器上的场合，为了去除网眼堵塞需要定期进行药品清洗。清洗一般是用碱性的亚氯酸钠溶液去除有机部分，用酸性的柠檬酸溶液去除无机部分。即：在该清洗中，陶瓷多孔体被交替置于酸和碱中，因此对陶瓷多孔体的结合材料结合材料要求针对酸碱两方的耐腐蚀性。

作为由对于这些清洗用的酸和碱显示优越的耐腐蚀性的结合材料结合了陶瓷粒子的陶瓷多孔体的制造例，公开了将含有 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等的金属氧化物的玻璃料和二氧化硅溶胶混合在作为骨料粒子的陶瓷粒子中烧成的方法（参照专利文献 1）。在该方法中，二氧化硅溶胶的 SiO_2 成分在软化玻璃料的温度下与玻璃料反应，使作为结合材料的玻璃的化学组成变得富集 SiO_2 ，其结果，得到的陶瓷多孔体显示优越的耐腐蚀性。

但是，在为了使结合材料的玻璃组成成为富集 SiO_2 而使用了二氧化硅溶胶的情况下，由于在烧成过程中二氧化硅溶胶会大大收缩，所以有易产生变形和裂纹等的缺陷的问题。

专利文献 1 特开 2003—238257 号公报

发明内容

本发明鉴于这样的现有情况，其目的在于提供陶瓷多孔体的制造方法，

其能够制造对酸和碱具有优越的耐腐蚀性的陶瓷多孔体且在制造时不易发生变形和裂纹等的缺陷。

根据本发明，提供的陶瓷多孔体的制造方法（第一制造方法）是将作为骨料粒子的陶瓷粒子和玻璃料和二氧化硅粒子进行混合，成形为规定形状，使得到的成形体干燥后，进行烧成。

另外，根据本发明，提供的陶瓷多孔体的制造方法（第二制造方法）是将作为骨料的陶瓷粒子和玻璃料和二氧化硅粒子和二氧化硅溶胶进行混合，成形为规定的形状，使得到的成形体干燥后，进行烧成。

另外，在本发明中，“二氧化硅粒子”是指粒径为 200nm 以上的二氧化硅的粒子。另外，在本发明中，“二氧化硅溶胶”是指粒径为 100nm 以下的二氧化硅的微粒子分散在水中之物。

根据本发明的陶瓷多孔体的制造方法，能够制造对酸和碱具有优越的耐腐蚀性的陶瓷多孔体，且在制造时不易产生变形和裂纹等的缺陷。

具体实施方式

如上所述，本发明的第一制造方法是将作为骨料粒子的陶瓷粒子和玻璃料和二氧化硅粒子进行混合，成形为规定的形状，使得到的成形体干燥后，进行烧成。另外，本发明的第二制造方法是将作为骨料的陶瓷粒子和玻璃料和二氧化硅粒子和二氧化硅溶胶进行混合，成形为规定的形状，使得到的成形体干燥后，进行烧成。

即：本发明与上述的现有技术同样，为了使作为骨料粒子的陶瓷粒子彼此进行结合的结合材料的化学组成成为富集 SiO_2 的玻璃组成，除了玻璃料之外还混合了含有二氧化硅成分的材料，但作为该含有二氧化硅成分的材料，使用烧成收缩小的二氧化硅粒子，来代替易成为烧成收缩大且变形和裂纹的原因的二氧化硅溶胶，或与二氧化硅溶胶并用。因此，通过本发明得到的陶瓷多孔体结合材料的化学组成富集 SiO_2 ，能发挥高耐腐蚀性，同时在该制造过程中不易发生伴随烧成收缩产生的变形和裂纹等的缺陷。

在制造由玻璃质的结合材料将作为骨料粒子的陶瓷粒子彼此结合的陶瓷多孔体的情况下，在烧成成形体的过程中，作为结合材料的玻璃软化，在陶瓷粒子之间交联，将陶瓷粒子彼此结合。因此，为了得到高结合强度，在玻

璃软化变形上需要充分的烧成温度。如上述的现有技术，在作为含有二氧化硅成分的材料使用了二氧化硅溶胶时，该硅的粒径小至为 100nm 以下，在烧成过程中，在与玻璃反应之前会凝集、烧结，大大收缩，成为发生变形和裂纹的等的缺陷的原因。与此不同，如本发明，在作为含有二氧化硅成分的材料使用了二氧化硅粒子时，由于该粒径大，在玻璃软化所必要的高温下，即使加热收缩也少。

另外，本发明的第一制造方法是仅使用二氧化硅粒子来作为含有二氧化硅成分的材料，与此不同，第二制造方法是并用二氧化硅粒子和二氧化硅溶胶来作为含有二氧化硅成分的材料，这是因为第二制造方法是在防止起因于上述的烧成收缩的缺陷的同时，还享受通过二氧化硅溶胶的使用而得到的以下的优点。

如果使用二氧化硅溶胶作为含有二氧化硅成分的材料，干燥后的成形体（干燥体）可发挥耐水性。例如，在要将通过本发明得到的陶瓷多孔体作为配置在陶瓷过滤器的基材与过滤膜之间的中间膜使用时，如果在多孔质的基材的表面上通过混合了二氧化硅溶胶的成形用原料（中间膜用料浆）使中间膜成形（成膜），干燥，由于细粒子的凝集，该干燥的成形体（膜）发挥耐水性，即便被水润湿也不走型。因此，如果将该膜作为中间膜使用，干燥后，不用烧成，能够在该中间膜的表面用过滤膜用的料浆形成过滤膜，能够减少陶瓷过滤器制造过程中的烧成次数。

但是，由于能够通过少量的二氧化硅溶胶的混合得到这样的二氧化硅溶胶产生的付与耐水性的效果，所以，第二制造方法中的原料的混合，优选相对于 100 质量份陶瓷粒子，按 10~40 质量份玻璃料、5~20 质量份二氧化硅粒子、6 质量份以下的作为 SiO_2 的二氧化硅溶胶的比例进行混合。另一方面，不添加二氧化硅溶胶的第一制造方法中的原料的混合，优选相对于 100 质量份陶瓷粒子，按 10~40 质量份玻璃料、5~20 质量份二氧化硅粒子的比例进行混合。

在第二制造方法中，如果二氧化硅溶胶超过 6 质量份，则烧成收缩会变大，阻止变形和裂纹等的伴随烧成收缩而产生的缺陷的效果会减少。另外，在第一、第二制造方法的任一方法中，如果玻璃料少于 10 质量份，则结合陶

瓷粒子彼此的结合力就会变弱，如果超过 40 质量份，则细孔减少，作为多孔体的传透性（通气性）下降。另外，如果二氧化硅粒子少于 5 质量份，则难以得到结合材料的耐腐蚀性提高的效果，如果超过 20 质量份，则细孔减少，传透性下降。

作为在第一制造方法中使用的玻璃料的组成，当上述二氧化硅粒子中含有的 SiO_2 添加到上述玻璃料中时的最终组成（即：最终结合陶瓷粒子的结合材料的组成）优选含有：5~20 mol% 的多种金属氧化物，其至少包含 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 中的任意 2 种或以上的碱金属氧化物以及从 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 组成的组中选择的金属氧化物； ZrO_2 和 TiO_2 的任一方或两方作为总量为 3 mol% 或 3 mol% 以上；残留部为 SiO_2 和不可避免的杂质。

另外，作为在第二制造方法中使用的玻璃料的组成，当上述二氧化硅粒子中含有的 SiO_2 添加到上述玻璃料中时的最终组成（即：最终结合陶瓷粒子的结合材料的组成）优选含有：5~20 mol% 的多种金属氧化物，其至少包含 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 中的任意 2 种或以上的碱金属氧化物以及从 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 组成的组中选择的金属氧化物； ZrO_2 和 TiO_2 的任一方或两方作为总量为 3 mol% 或 3 mol% 以上；残留部为 SiO_2 和不可避免的杂质。

在任何一种制造方法的上述组成中，如果上述多种金属氧化物的含有量的合计超过 20 mol%，则耐腐蚀性会不充分，如果不到 5 mol%，则 SiO_2 含量会相对过多，其结果，会缺乏耐碱性。另外，在上述金属氧化物的含量合计不到 10 mol% 的场合，以使用熔融温度 1600℃ 左右的炉的通常的玻璃制造方法进行玻璃化本身很困难，在上述金属氧化物的含量合计为 10 mol% 以上的玻璃料中，通过将二氧化硅粒子或将二氧化硅粒子与二氧化硅溶胶混合进行烧结，最终可能会得到金属氧化物的含量不到 10 mol% 的玻璃。

另外，上述多个金属氧化物中特别含有 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 中的任意 2 种或 2 种以上是理想的成分，但通过进一步添加 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 这样的碱性土类金属氧化物，能抑制酸溶液中的玻璃成分的溶出。特别是由于 MgO 和 CaO 使耐腐蚀性提高的效果好，所以优选含有它们中的至少任意一

方。

玻璃料中含有的 Li_2O 、 Na_2O 及 K_2O 中的任意 2 种以上碱金属氧化物优选其最大含量为不到最小含量的 2 倍（摩尔比）的含量，特别是如果这些碱金属氧化物的含量为等摩尔，则通过混合碱性效果可抑制酸溶液中的玻璃成分的溶出，提高耐腐蚀性。

另外，在上述组成中， ZrO_2 和 TiO_2 中的任一方或两方作为总量含有 3 mol% 以上，通过含有这些成分，可强化玻璃的骨架，抑制碱性溶液中的玻璃成分的溶出，提高耐腐蚀性。另外，即使这些含量过多也不会使其玻璃化，结果是结晶相会过剩析出，所以上限优选 12 mol% 左右。

在本发明的第一及第二制造方法中，成为骨料粒子的陶瓷粒子的种类可例举氧化铝粒子、钛白粒子、莫来石粒子、尖晶石粒子、锆石粒子、碳化硅粒子、氮化硅粒子等，但并不限于于此，还可根据用途任意选择其粒径。例如，在将通过本发明得到的陶瓷多孔体用在净水处理用的陶瓷过滤器的中间膜上的场合，可适宜地使用平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 左右的氧化铝粒子。

在本发明中，并不特别限定成形的成形体的形状和成形方法。例如在将通过本发明得到的陶瓷多孔体作为如上所述的陶瓷过滤器的中间层使用的场合，能够使用包含上述成分的中间层用料浆，通过过滤成膜法，在多孔质基材的表面成形为层状（成膜）。成形为规定形状的成形体干燥后，按玻璃料软化变形所需要的烧成温度进行烧成。在该烧成过程中，优选在第一制造方法中通过玻璃料与二氧化硅粒子的反应物使陶瓷粒子成为结合状态，在第二制造方法中通过玻璃料和二氧化硅粒子和二氧化硅溶胶的反应物使陶瓷粒子成为结合状态。

实施例

以下基于实施例进一步详细说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。

将作为骨料粒子的平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 的氧化铝粒子、平均粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ 的具有下述表 1 所示组成的 a、b 玻璃料、粒径 $200\sim 300\text{nm}$ 的二氧化硅粒子、及硅固态部分浓度 30% 且粒径 $8\sim 11\text{nm}$ 的二氧化硅溶胶分别按下述表 2 所示的比例添加水进行混合，添加分散剂和过滤阻剂，调制成料浆。

作为用于形成陶瓷膜（陶瓷多孔体的膜）的基材，准备了按水银压入法测定的平均细孔径 $10\ \mu\text{m}$ 、外径 30mm 、厚度 3mm 的多孔质的铝平板，使用上述料浆通过过滤成膜法在该铝平板上成膜。调整过滤成膜时间使膜厚为 $150\ \mu\text{m}$ 。将该膜干燥后，在大气氛围气的电炉中升降温速度为 $100^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，在 950°C 进行 1 小时的烧成，在对得到的陶瓷膜调查有无裂纹同时进行了耐腐蚀试验。另外，通过计算，从玻璃料的组成与玻璃料、二氧化硅粒子、二氧化硅溶胶的混合量中求得了结合得到的陶瓷膜的陶瓷粒子的结合材料的组成。

耐腐蚀试验中，作为药液使用 2% 柠檬酸水溶液和有效氯 5000ppm 的次氯酸钠的水溶液，将陶瓷膜每 6 小时交替反复浸渍在调整为水温 30°C 的各个药液中，通过测定反复 20 次后的维氏硬度来进行了耐腐蚀试验。维氏硬度的测定条件是负荷加载为 100gf 、负荷时间为 10 秒，在 1 次测定中测定 10 个点，使用了其平均值。另外，无论使用何种玻璃料的陶瓷膜的初期硬度都是 100，没有变化。试验结果如表 2 所示。

表 1

	a 玻璃料	b 玻璃料
SiO_2 (mol%)	68	77
TiO_2 (mol%)	2	0
ZrO_2 (mol%)	5	10
Li_2O (mol%)	7	4
Na_2O (mol%)	7	3
K_2O (mol%)	7	4
MgO (mol%)	2	1
CaO (mol%)	2	1

表 2

		实施例 1	比较例 1	实施例 2	比较例 2	实施例 3	比较例 3
骨料粒子量 (质量份)		100	100	100	100	100	100
玻璃料种类		a	a	a	a	a	a
玻璃料量 (质量份)		11	11	20	20	40	40
二氧化硅粒子量 (质量份)		20	0	15	0	10	0
二氧化硅溶胶量 (质量份) *1		0	20	6	21	0	10
计算出的 结合材料 的成分 (mol%)	SiO ₂	88.5	88.5	84.0	84.0	73.2	73.2
	TiO ₂	1.0	1.0	1.4	1.4	2.4	2.4
	ZrO ₂	2.0	2.0	2.8	2.8	4.7	4.7
	Li ₂ O	2.4	2.4	3.3	3.3	5.5	5.5
	Na ₂ O	2.4	2.4	3.3	3.3	5.5	5.5
	K ₂ O	2.4	2.4	3.3	3.3	5.5	5.5
	MgO	0.7	0.7	0.9	0.9	1.6	1.6
	CaO	0.7	0.7	0.9	0.9	1.6	1.6
5 种金属氧化物的合计(mol%)*2		8.5	8.5	11.7	11.7	19.7	19.7
ZrO ₂ 和 TiO ₂ 的合计(mol%)		3.0	3.0	4.2	4.2	7.1	7.1
有无裂纹		无	有	无	有	无	有
硬度		70	40	60	40	60	50
判断		O	X	O	X	O	X
		实施例 4	比较例 4	实施例 5	比较例 5	实施例 6	比较例 6
骨料粒子量 (质量份)		100	100	100	100	100	100
玻璃料种类		b	b	b	b	b	b
玻璃料量 (质量份)		16	16	20	20	40	40
氧化硅粒子量 (质量份)		15	0	15	0	10	0
二氧化硅溶胶量 (质量份) *1		6	21	4	19	0	10
计算出的 结合材料 的成分 (mol%)	SiO ₂	90.6	90.6	88.8	88.8	82.0	82.0
	TiO ₂	0	0	0	0	0	0
	ZrO ₂	4.1	4.1	4.9	4.9	7.8	7.8
	Li ₂ O	1.6	1.6	2.0	2.0	3.1	3.1
	Na ₂ O	1.2	1.2	1.5	1.5	2.4	2.4
	K ₂ O	1.6	1.6	2.0	2.0	3.1	3.1
	MgO	0.4	0.4	0.5	0.5	0.8	0.8
	CaO	0.4	0.4	0.5	0.5	0.8	0.8
5 种金属氧化物的合计(mol%)*2		5.3	5.3	6.3	6.3	10.2	10.2
ZrO ₂ 和 TiO ₂ 的合计(mol%)		4.1	4.1	4.9	4.9	7.8	7.8
有无裂纹		无	有	无	有	无	有
硬度		50	50	70	70	60	50
判断		O	X	O	X	O	X

*1: 记载为 SiO₂ 量*2: Li₂O、Na₂O、K₂O、MgO 以及 CaO 的合计

如表 2 所示的结果，作为最终将骨料粒子相结合的结合材料的玻璃组成做成富集 SiO_2 的含有二氧化硅成分的材料，仅使用了二氧化硅粒子或使用了二氧化硅粒子和二氧化硅溶胶的实施例 1~6，显示与仅使用了二氧化硅溶胶的比较例 1~6 同等以上的耐腐蚀性，同时，完全没有发生比较例中在所有的陶瓷膜上被确认的裂纹。

产业上的利用可能性

本发明可适宜作为过滤例如液体和气体等的流体的过滤器等上使用的陶瓷多孔体的制造方法使用。